

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES✓
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : 2.118.783  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction.)

②1 N° d'enregistrement national : 71.45538  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

# ①5 BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

②2 Date de dépôt ..... 17 décembre 1971, à 16 h 37 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 3 juillet 1972.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 30 du 28-7-1972.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.) C 08 f 15/00//C 08 f 47/00.

⑦1 Déposant : Société dite : MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,  
résidant au Japon.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Cabinet Chereau & Cabinet Rodes réunis. Conseils en brevets d'invention,  
107, boulevard Péreire, Paris (17).

⑤4 Procédé de préparation de copolymères poreux réticulés et nouveaux produits ainsi obtenus.

⑦2 Invention de : Yutaka Fuchiwaki et Takashi Nishikaji.

③3 ③2 ③1 Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée au Japon le 19 décembre 1970,  
n. 114.712/1970 au nom de la demanderesse.*

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation d'un copolymère poreux réticulé, contenant un groupe cyano. Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à un procédé pour préparer un copolymère poreux réticulé, contenant un 5 groupe cyano, qui a une grande aire de surface et une porosité élevée et, de plus, qui a une grande aptitude à l'absorption de substances polaires.

En général, on connaît de nombreux procédés pour préparer un copolymère poreux insoluble à partir d'un monomère monovinyl 10 ylique et d'un monomère polyvinylque. Par exemple, il y a (1) un procédé pour préparer un copolymère poreux réticulé en polymérisant partiellement un monomère monovinylque, ou en dissolvant un polymère linéaire préalablement produit dans un monomère monovinylque, en y ajoutant un monomère polyvinylque, si cela est nécessaire 15 avec un plastifiant et d'autres agents de renforcement et en les copolymérisant, et ultérieurement en extrayant le polymère linéaire ajouté et le plastifiant, etc... avec un solvant organique convenable pour les séparer du copolymère produit, et (2) un procédé pour préparer un copolymère poreux en faisant réagir un monomère 20 monovinylque et un monomère polyvinylque dans un solvant organique qui est inerte vis-à-vis de la réaction de polymérisation et qui peut faire gonfler le copolymère produit.

Cependant, ces procédés sont très difficiles à mettre en oeuvre pour préparer, de manière facultative, un copolymère réticulé 25 lé qui a une grande aire de surface, une porosité élevée et une grande dimension de pores, en particulier un copolymère contenant un groupe cyano.

Ainsi, dans le premier procédé, non seulement on ne dispose pas d'une polymérisation partielle puisqu'un monomère monovinyl 30 ylique contenant un groupe cyano ne dissout pas un polymère produit à partir de ce monomère, mais, également, dans le cas de la polymérisation en suspension, la fabrication de sphères devient très difficile, et en particulier on ne peut pas obtenir de copolymère ayant une faible dimension de particules puisque la viscosité 35 de la phase des monomères s'élève en fonction de l'augmentation de quantité de polymère dissoute dans le mélange de monomères, bien que la réaction puisse être facilement effectuée dans un procédé de polymérisation séquencée.

Egalement, le copolymère obtenu par le dernier procédé 40 présente des degrés élevés d'expansion du volume du copolymère dans

un solvant organique, en particulier dans un solvant organique capable de faire gonfler le copolymère, par rapport au degré existant dans un état sec. Cette propriété est inévitablement nuisible pour le copolymère dans son utilisation pratique.

5 Comme on l'a décrit ci-dessus, ces procédés sont défectueux au point de vue des procédés de polymérisation eux-mêmes, ou bien le copolymère obtenu n'est pas satisfaisant au point de vue propriétés, même si ces procédés ne sont pas défectueux au point de vue du procédé lui-même, et ainsi on ne peut pas dire que ces  
10 procédés soient industriellement avantageux.

Par suite d'études sur les propriétés physiques de copolymères poreux réticulés et des facteurs qui dirigent ces propriétés, ainsi qu'en ce qui concerne un procédé de préparation de copolymères qui a une grande aire de surface, une porosité élevée  
15 et un diamètre de pore important, et surtout un copolymère poreux réticulé qui présente certaines caractéristiques excellentes, la demanderesse est arrivée à la présente invention.

En conséquence, un objet de la présente invention est de prévoir un procédé industriellement avantageux pour préparer un  
20 copolymère réticulé qui est utile comme agent de séparation ou comme produit d'adsorption, et cet objet peut être facilement atteint en copolymérisant un cyanure monovinyle ou un cyanure monoviny-  
lidénique monomère avec un monomère polyvinyle, en présence  
d'un solvant organique qui est inerte vis-à-vis de ces monomères,  
25 qui sert de solvant et qui peut également gonfler le copolymère produit, et un polymère monovinyle linéaire qui peut former une phase liquide homogène avec les monomères et le solvant, et en retirant le monomère linéaire du copolymère résultant par extraction selon la présente invention.

30 La présente invention sera maintenant décrite en relation avec les dessins ci-joints dans lesquels :

La figure 1 est une courbe désignant la quantité d'écoulement représentant l'effet du copolymère obtenu par la présente invention pour la séparation d'hydrocarbures selon la chromatographie sur colonne ; on porte en abscisses le nombre de fractions,  
35 A indiquant le copolymère-1, B le copolymère-4, C le n-hexane et D l'hexène-1 ; et

La figure 2 est une courbe indiquant la quantité d'écoulement représentant l'effet du copolymère de la présente invention  
40 pour la séparation de sucres selon la chromatographie avec impré-

gnation de gel, le nombre d'heures étant porté en abscisses.

La présente invention sera en outre illustrée ci-dessous avec plus de détails.

Le cyanure monovinylrique ou le cyanure monovinylidénique monomère, utilisé comme matière première dans le procédé de la présente invention, est l'acrylonitrile ou le méthacrylonitrile. Le monomère polyvinylrique utilisé comme agent de réticulation dans la présente invention comprend un composé aromatique polyvinylrique tel que le divinylbenzène, le divinyltoluène, le divinylnaphtalène, le trivinylbenzène, etc... et un composé aliphatique polyvinylrique tel que le diacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, etc....

La quantité de monomère polyvinylrique utilisé dans la présente invention est généralement 20 à 50 % en poids de la totalité des monomères vinyliques, bien que la quantité puisse être modifiée selon les propriétés souhaitées du copolymère. Cependant, lorsque la quantité de monomère polyvinylrique est trop élevée, la polarité, qui est une caractéristique de la résine selon la présente invention, diminue et ainsi l'objet de la présente invention est perdu de manière peu souhaitable.

Comme solvant de gonflement, utilisé comme facteur pour augmenter l'aire de surface du copolymère produit, on peut utiliser un solvant qui se dissout dans le mélange de matières brutes monomères mais qui est capable de faire gonfler le copolymère produit par la réaction et qui est inerte vis-à-vis de la réaction de copolymérisation. De manière concrète, le solvant est choisi parmi des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène, etc... et les hydrocarbures halogénés tels que le chlorobenzène, le dichloréthane, etc.... Dans le cas où l'on adopte la polymérisation en suspension comme procédé de polymérisation, on choisit de manière souhaitable un solvant insoluble ou difficilement soluble dans l'eau. La quantité de solvant utilisée est modifiée selon le monomère polyvinylrique utilisé et le polymère ajouté ; en général, la quantité de solvant peut être diminuée pour une augmentation de celle du monomère polyvinylrique et on emploie une quantité relativement grande de solvant quand la quantité de monomère polyvinylrique est faible. En conséquence, la quantité de solvant utilisée est d'ordinaire dans la gamme de 20 à 300 % (en volume/g de monomère) du mélange de monomère et de préférence de 50 à 150 %, bien que la quantité ne puisse pas être limitée à une gamme spéciale.

Comme polymère monovinyle linéaire ajouté aux matières de départ dans le procédé de la présente invention, on peut employer n'importe quel polymère indépendamment des matières premières monomères et, de manière concrète, on peut indiquer le polystyrène, le polyméthylstyrène, l'acétate de polyvinyle, le polyacrylate de méthyle, le polyméthacrylate de méthyle, etc....

On exige que ces polymères soient choisis afin de former une phase liquide homogène avec les monomères et le solvant utilisés lorsqu'on les mélange avec eux.

10 Le degré de polymérisation du polymère choisi est d'ordinaire de 50 à environ 5.000, de préférence d'environ 50 à 1.000, en considérant sa solubilité, et la quantité de polymère à utiliser peut être choisie de manière facultative selon la propriété souhaitée du copolymère produit. En général, lorsque le polymère est employé en quantité bien supérieure, le copolymère produit tend à avoir une porosité augmentée, et le polymère est d'ordinaire employé au taux de 1 à 100 % en poids, de préférence 2 à 30 % par rapport au mélange de monomères.

Dans le procédé de la présente invention, on emploie 20 avantageusement un catalyseur comme initiateur de réaction. Ce catalyseur est tel qu'on en utilise en général dans une réaction de polymérisation vinylique, par exemple du peroxyde de benzoyle, du peroxyde de lauroyle, du peroxyde de t-butyle, l'azobisisobutyronitrile, etc.... Dans la présente invention, on peut employer la 25 copolymérisation séquencée dans laquelle les monomères décrits ci-dessus sont introduits sous forme appropriée ou la polymérisation en suspension dans un milieu aqueux. En réalisant le procédé de polymérisation en suspension, un produit stabilisant la suspension est de préférence ajouté au système réactionnel, et, généralement, 30 ce produit stabilisant la suspension est choisi, de manière facultative, parmi l'alcool polyvinylique, le polyméthacrylate de sodium, le polyacrylate de sodium, le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, l'amidon, etc....

Egalement, la température de réaction de polymérisation 35 est d'ordinaire de 60 à 90°C sous la pression atmosphérique; bien qu'elle puisse être au-dessus d'une température à laquelle le radical libre de l'initiateur est formé.

Ultérieurement, le copolymère ainsi obtenu est soumis à un traitement d'extraction avec un solvant convenable qui est capable de dissoudre le polymère linéaire ajouté dans la polymérisation 40

afin de retirer ce polymère. Dans ce cas, le solvant d'extraction est de préférence le même que celui ajouté dans la polymérisation. L'extraction peut être réalisée soit par le procédé de Soxhlet, soit dans un type par fournée.

5 Ainsi, les conditions réactionnelles peuvent être librement choisies dans la gamme indiquée ci-dessus, et un copolymère ayant diverses propriétés physiques peut être obtenu en faisant varier la combinaison d'exemples de réalisation formée par la quantité de polymère ajoutée, son poids moléculaire, etc... et la quantité de solvant utilisée. En général, le copolymère peut avoir une  
10 aire de surface augmentée en augmentant la quantité de solvant et également sa porosité peut être augmentée en augmentant la quantité de polymère linéaire et son poids moléculaire. En outre, le polymère peut être, bien sûr, modifié au point de vue propriétés physiques en faisant varier la quantité de monomère polyvinyle.

La relation entre la quantité de matières premières utilisée et les propriétés physiques du copolymère produit est présentée comme suit par un exemple de réalisation dans lequel on utilise de l'acrylonitrile comme cyanure monovinyle monomère, du divinylbenzène technique contenant environ 44 % d'éthylvinylbenzène et  
20 56 % de divinylbenzène en tant que monomère polyvinyle, du polystyrène ou de l'acétate de polyvinyle en tant que polymère ajouté, et du toluène comme agent de gonflement :

TABLEAU

TABLEAU

Composition de monomères, %

N°	Acrylonitrile	DVB	EVB	Toluène	Polystyrène
1	29	40	31	100	0
2	29	40	31	0	5
3	29	40	31	100	5
4	29	40	31	100	8
5	29	40	31	100	5(±)

Propriétés physiques du copolymère produit

n°	Aire de surface m <sup>2</sup> /g de polymère	Volume de pores cm <sup>3</sup> /g de polymère
1	12,0	0,13
2	8,0	0,10
3	180,0	0,70
4	130,0	1,20
5	190,0	0,80
(±) Acétate de polyvinyle		



Note :

- (1) Les quantités d'acrylonitrile, de divinylbenzène (DVB) et d'éthylvinylbenzène (EVB) sont présentées par le pourcentage en poids respectif dans le mélange du total de monomères.
- 5 (2) Les quantités de toluène, de polystyrène et d'acétate de polyvinyle sont présentées par le pourcentage en poids respectif par rapport au mélange du total des monomères.
- (3) L'aire de surface est présentée par une valeur mesurée par le procédé d'adsorption d'azote gazeux (type à écoulement) en utilisant un dispositif du type SA-200 fabriqué par la société dite Shibata Scientific Devices Industries Ltd.
- 10 (4) Le volume de pore est présenté par une valeur mesurée par imprégnation de mercure sous pression (volume de pores présents dans 1 g du copolymère) en utilisant un dispositif du type 65A fabriqué par la société dite Carlo Erba Co. (Italie).
- 15 (5) Le poids moléculaire moyen déterminé par voie viscosimétrique est de 32.000 pour le polystyrène et de 17.200 pour l'acétate de polyvinyle.

Comme on l'a décrit ci-dessus, le copolymère préparé par le procédé de la présente invention est bien supérieur à celui préparé en réalisant une polymérisation avec un agent de gonflement ou un polymère linéaire, chacun séparément, du fait que le copolymère de la présente invention a une aire de surface bien supérieure et une porosité bien plus grande. En conséquence, le copolymère de la présente invention, présentant une excellente aire de surface et une excellente porosité, est extrêmement utile comme produit d'adsorption. On doit noter qu'alors que des copolymères (la plupart étant généralement connus dans la technique) résultant du styrène et du vinylbenzène, qui sont des monomères monovinylés non polaires, présentent une forte aptitude à l'adsorption pour des substances non polaires, le copolymère obtenu par la présente invention, présente de son côté, une forte aptitude à l'adsorption pour les substances polaires. En conséquence, le copolymère obtenu par la présente invention fournit un produit d'adsorption particulièrement efficace pour l'enlèvement, la séparation et le raffinage des substances polaires existant dans les substances non polaires. En outre, la distribution étroite de rayons de pore dans les copolymères obtenus par la présente invention permet, bien sûr, une application des copolymères au domaine de la filtration de gel par un choix approprié des rayons de pores.

20  
25  
30  
35  
40

Les copolymères obtenus par la présente invention, étant utiles comme produits de charge pour la chromatographie par imprégnation de gel, ont généralement un rayon de pores de 25 à 5.000 Å, de préférence de 50 à 2.000 Å, une aire de surface de 10 à 1.000 m<sup>2</sup>/g, de préférence 30 à 150 m<sup>2</sup>/g, et un volume de pores de 0,1 à 1,4 cm<sup>3</sup>/g, de préférence 0,2 à 1,0 cm<sup>3</sup>/g. Ces copolymères présentent un effet de séparation bien amélioré puisqu'en plus d'avoir leur propre polarité, ils présentent un effet de tamis moléculaire excellent par leurs pores uniformes. En outre, ces copolymères ne sont pas gonflés par le genre de solvant utilisé afin de provoquer un changement remarquable de volume et également ils ne sont pas brisés par la pression de tête provoquée par la vitesse d'écoulement de la solution de traitement et, ainsi, les copolymères peuvent être utilisés avec des vitesses d'écoulement de liquide supérieures et sont excellents dans l'utilisation pratique.

Après que la présente invention sera expliquée en détails en se référant aux exemples de réalisation, on doit comprendre que la présente invention ne doit pas être limitée aux exemples suivants.

20

#### EXEMPLE DE REALISATION 1

Une solution mélangée homogène se composant de 29 g d'acrylonitrile, de 71 g de divinylbenzène technique (contenant 44 % d'éthylvinylbenzène et 56 % de divinylbenzène), de 100 g de toluène, de 5 g de polystyrène (poids moléculaire moyen par la méthode viscosimétrique : 32.000) et de 1 g de peroxyde de benzoyle a été introduite dans une solution aqueuse formée de 20 g de chlorure de sodium et de 0,5 g d'alcool polyvinylique que l'on peut se procurer sur le marché, dissous dans 500 g d'eau. Après une agitation suffisante, on a formé une dispersion homogène de la phase de monomères et la polymérisation a été réalisée en chauffant à 80°C pendant 8 heures, tout en introduisant de l'azote gazeux. Les particules de copolymère résultantes ont été filtrées, rincées à l'eau et retirées du solvant ajouté (toluène), ainsi que de l'eau qui a adhéré par chauffage. Le copolymère séché ainsi obtenu a été additionné d'à peu près 5 fois sa quantité de toluène (en volume). Avec agitation, le mélange résultant a été maintenu à la température ambiante pendant 4 heures et a été débarrassé du polystyrène ajouté par extraction. Le copolymère résultant a été filtré, rincé avec du toluène et puis séché. Le copolymère (I) ainsi préparé était sous la forme de sphères parfaites, blanches et opaques. Le rende-

35

30

25

40

ment était 85 g. L'aire de surface et le volume de pores du copolymère (I) étaient respectivement  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$ . A titre de comparaison, un autre copolymère (II) a été préparé par le procédé indiqué ci-dessus, sauf que du toluène n'a pas été ajouté dans la polymérisation. Le polymère (II) a donné une aire de surface de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume de pores de  $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Un autre copolymère (III) préparé par le procédé indiqué ci-dessus, sauf que du polystyrène n'a pas été ajouté, a donné une aire de surface de  $12,0 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume de pores de  $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Dans l'exemple indiqué ci-dessus, l'aire de surface et le volume de pores de chaque copolymère ont été mesurés par le même procédé que celui utilisé pour les mesures indiquées dans le tableau. Un copolymère préparé par le procédé indiqué ci-dessus, sauf que du polystyrène a été remplacé par de l'acétate de polyvinyle (poids moléculaire mesuré par la méthode viscosimétrique : 17.200), a donné une aire de surface de  $190 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume de pores de  $0,80 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

#### EXEMPLE DE REALISATION 2

Les mêmes opérations que celles décrites dans l'exemple de réalisation 1, sauf en ce qui concerne l'utilisation de 45 g d'acrylonitrile, de 55 g de divinylbenzène technique (pureté 56 %), de 50 g de toluène et de 3,5 g de polystyrène (poids moléculaire moyen mesuré par la méthode viscosimétrique : 17.000), ont donné 89 g d'un polymère sous la forme de sphères parfaites, blanches et opaques. Le polymère a fourni une aire de surface de  $67,3 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume de pores de  $0,84 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

#### EXEMPLE DE REALISATION 3

Les mêmes opérations que celles décrites dans l'exemple de réalisation 1, sauf en ce qui concerne l'utilisation de 50 g d'acrylonitrile, de 50 g de diméthacrylate d'éthylèneglycol, de 100 g de toluène et de 5 g de polystyrène (poids moléculaire moyen mesuré par la méthode viscosimétrique : 32.000), ont fourni 83 g d'un polymère sous la forme de sphères parfaites, blanches et opaques. Le polymère a donné une aire de surface de  $81,0 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume de pores de  $0,88 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

#### EXEMPLE DE REALISATION 4

Les mêmes opérations que celles décrites dans l'exemple de réalisation 1, sauf en ce qui concerne l'utilisation de 45 g d'acrylonitrile, de 55 g de divinylbenzène technique (pureté 56 %), de 100 g de toluène et de 5 g de polystyrène (poids moléculaire moyen mesuré par la méthode viscosimétrique : 17.000), ont fourni

89 g d'un polymère sous la forme de sphères parfaites, blanches et opaques. Le polymère a donné une aire de surface de  $105,8 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume de pores de  $0,346 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Comme on l'a décrit ci-dessus, les copolymères préparés selon le procédé de la présente invention ont une excellente porosité.

#### EXEMPLE DE REFERENCE 1

Séparation de n-hexane à partir d'hexène-1

Le copolymère (I) préparé par le procédé tel que décrit ci-dessus a été utilisé pour séparer le n-hexane de l'hexène-1.

A titre de comparaison, un copolymère (IV) préparé par le même procédé que celui appliqué à la préparation du copolymère (I), sauf qu'on a substitué le styrène monomère à l'acrylonitrile, a été également utilisé pour le test de séparation. Le copolymère (IV) avait une aire de surface de  $170 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume de pores de  $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Procédé de préparation :

Chacun des copolymères poreux a été introduit dans une colonne d'un diamètre de 0,7 cm et d'une hauteur de 12 cm, afin de fournir une couche de copolymère de 7 cm de hauteur.

1 ml de n-hexane et 1 ml d'hexène-1 ont été fournis au sommet de la colonne. Alors que du méthanol a été envoyé, à la température ambiante, à partir du sommet de la colonne au taux d'environ 1 ml/mm, l'effluent a été rassemblé par un collecteur de fractions d'une capacité de 5 ml. L'effluent rassemblé a été analysé par chromatographie en phase gazeuse (type GC-IC, fabriqué par la société dite Shimazu Co.). Le résultat est présenté sur la figure 1.

Les ordonnées présentent la quantité d'écoulement d'hydrocarbures séparés par l'utilisation du copolymère de la présente invention. Les abscisses se réfèrent au nombre de fractions.

Comme cela apparaît clairement dans les exemples de réalisation indiqués ci-dessus, les copolymères obtenus par la présente invention sont très efficaces pour retirer des substances de plus grande polarité contenues parmi des substances de moindre polarité, par suite de leur aptitude d'adsorption pour les substances de plus grande polarité. En outre, les copolymères de la présente invention ont un avantage industriel prédominant par rapport aux zéolites synthétiques du fait que les présents copolymères peuvent avoir des propriétés physiques qui varient dans une gamme plus lar-

ge et qu'ils peuvent être fabriqués avec un prix de revient inférieur.

EXEMPLE DE REFERENCE 2

Séparation de sucres en utilisant une chromatographie  
5 par imprégnation de gel (type GPC-IA, fabriqué par la société dite Shimazu Co)

Environ 70 ml de particules de copolymère (diamètre de  
particules : 50 à 100  $\mu$ ) ont été introduits dans une colonne de 9  
mm de diamètre et de 1.213 mm de hauteur. 0,1 ml d'une solution  
10 aqueuse contenant 0,142 mg d'amidon soluble, 0,109 mg de raffinose,  
0,202 mg de maltose et 0,105 mg de glucose a été envoyé au sommet  
de la colonne et on a déversé de l'eau pure à 60°C sous une pres-  
sion de tête de 4 kg/cm<sup>2</sup>. Le résultat est présenté sur la figure 2,  
dans laquelle le premier pic montre le pic de l'amidon soluble et  
15 le second pic montre celui des autres monosaccharides. A partir de  
ce résultat, on a trouvé que la séparation sur la base des diffé-  
rences des dimensions moléculaires est effectivement réalisée.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de  
réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire  
20 susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à  
l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'un copolymère poreux réticulé contenant un groupe cyano, caractérisé en ce qu'on polymérise un cyanure monovinylque ou un cyanure monovinylidénique monomère  
5 avec un monomère polyvinylque, en présence d'un solvant organique qui est inerte pour ces monomères et qui sert de solvant, tout en pouvant également faire gonfler le copolymère produit, et d'un polymère monovinylque linéaire qui peut former une phase liquide homogène avec le monomère et le solvant, et en ce qu'on retire le po-  
10 lymère linéaire du copolymère résultant par extraction.
- 2 - Procédé de préparation d'un copolymère poreux réticulé contenant un groupe cyano selon la revendication 1, caractérisé en ce que le cyanure monovinylque ou le cyanure monovinylidénique monomère est l'acrylonitrile ou le méthacrylonitrile.
- 15 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère polyvinylque est choisi parmi le divinylbenzène, le divinyltoluène, le divinylnaphtalène, le trivinylbenzène, le diacrylate d'éthylèneglycol et le diméthacrylate d'éthylèneglycol.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce  
20 que le solvant organique est un hydrocarbure aromatique ou un hydrocarbure halogéné.
- 5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère monovinylque linéaire est choisi parmi le polystyrène, le polyméthylstyrène, l'acétate de polyvinyle, le polyacrylate de méthyle et le polyméthacrylate de méthyle.  
25
- 6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de monomère polyvinylque utilisée est de 20 à 50 %, en se basant sur le poids du total des monomères vinyliques.
- 7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce  
30 que la quantité de solvant organique utilisée est de 20 à 300 %, en se basant sur le volume du total des monomères vinyliques.
- 8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le degré de polymérisation du polymère monovinylque linéaire est de 50 à 5.000.
- 35 9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de polymère monovinylque linéaire utilisée est de 1 à 100 %, en se basant sur le poids du total des monomères vinyliques.
- 10 - Procédé de préparation d'un copolymère poreux réticulé contenant un groupe cyano, caractérisé en ce qu'il consiste à  
40

polymériser un cyanure monovinylrique ou un cyanure monovinylidénique monomère avec un monomère polyvinylrique, en présence d'un hydrocarbure aromatique ou d'un hydrocarbure halogéné et d'un polymère monovinylrique linéaire choisi parmi le polystyrène, le polyméthylstyrène, l'acétate de polyvinyle, l'acrylate de polyvinyle et le polyméthacrylate de méthyle, et à retirer le polymère linéaire du copolymère résultant par extraction.

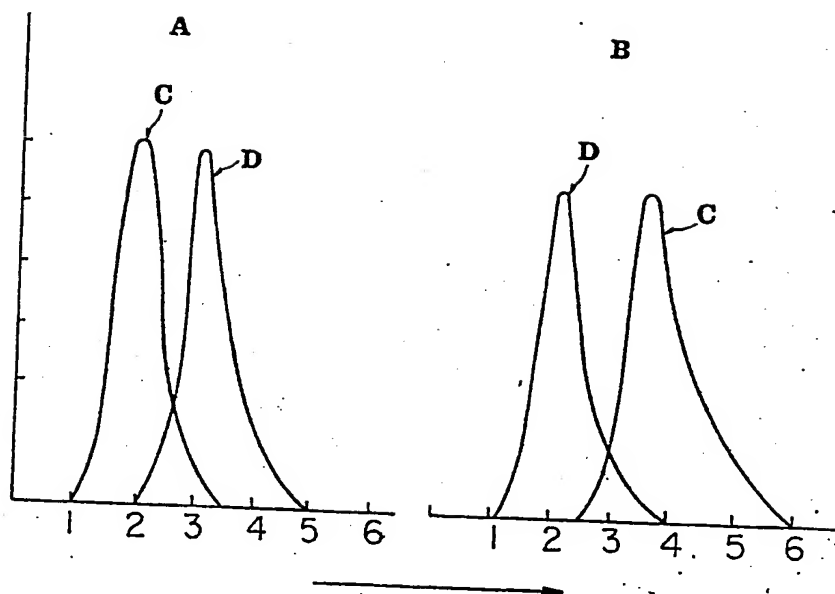
11 - Copolymère poreux réticulé contenant un groupe cyano convenant à la chromatographie par imprégnation de gel, caractérisé en ce qu'il est produit par le procédé selon la revendication 1, et en ce qu'il fournit une aire de surface de 10 à 1.000 m<sup>2</sup>/g, un volume de pores de 0,1 à 1,4 cm<sup>3</sup>/g et un rayon de pores de 25 à 5.000 Å.

71 45538

PL.I/2

2118783

*Fig. 1*





*Fig. 2*